

氏名	劉 英 進
授与した学位	博 士
専攻分野の名称	学 術
学位授与番号	博甲第 2 1 9 2 号
学位授与の日付	平成 1 3 年 3 月 2 5 日
学位授与の要件	自然科学研究科物質科学専攻 (学位規則第 4 条第 1 項該当)
学位論文の題目	Kinetic Studies on Hydride Transfer Reactions of Dyes and Leuco Dyes (色素および色素ロイコ体の関与するヒドリド移動反応の 速度論的研究)
論文審査委員	教授 山本峻三      教授 本水昌二      教授 柏野節夫

### 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

ヒドリド移動反応はプロトン移動反応と同様に生体内で重要な役割を演じている基本的な反応である。我々は光還元反応を利用して不安定な色素ロイコ体をつくり空気に触れない状態で実験を行う方法を開発した。この光還元法による不安定なロイコ体生成とストップフロー法を組み合わせることにより、 $\text{Fe}^{3+}$ による酸化反応により色素ロイコ体から色素へのヒドリド移動反応の速度測定に成功し、これらの反応が多段階機構で進行することを明らかにした。

ある種の色素ロイコ体 (4-(dimethylamino)-phenyl methane 誘導体) から DDQ へのヒドリド移動反応が負の活性化エネルギーをもつことを観測し、これがスペクトルによりその存在は知られていたが、ヒドリド移動反応における役割については長い間不明であった電荷移動錯体が真の中間体であることの直接的な証拠になることを示し、反応機構を確立した。

種々のタイプの反応 (1 次や 2 次の可逆反応および平行反応など) の一般的な積分方程式を導き、速度追跡の分光学的データの統一的解析法を提案した。

チオニンとロイコメチレンブルーあるいは逆にロイコチオニンとメチレンブルーの組み合わせで、正逆両方向の直接ヒドリド反応からなる可逆反応であることを示すスペクトル変化を観測し、2 次-2 次の可逆反応の正逆両反応の速度定数を一方向からの実験だけで求める方法を提案した。

さらにメチレンブルーとロイコクリスタルバイオレットの間で、等吸収点をもつ大きな吸収スペクトル変化をとまう光誘起ヒドリド移動反応を観測し、化学量論、量子収量、EPR、消光および光増感反応を検討することより、この反応は三重項状態を経由する多段階機構で進行することを示した。

ミヒラーズヒドリドとプロマニルとの反応の圧力効果および溶媒効果を検討して、ジクロロメタンの特異性を見出し、多段階ヒドリド移動反応の各段階における溶媒の働きについて考察した。

ヒドリド移動反応に対するシクロデキストリンの効果に関する研究はほとんど見られない。今回、メチレンブルーの BNAH による還元反応に対するシクロデキストリンの効果を調べ、 $\alpha$ 、 $\beta$ および $\gamma$ -シクロデキストリンの添加により、異なる効果を観察し、シクロデキストリンの空洞サイズと関連させて考察した。

以上のように色素の消失あるいは生成の速度を分光学的に追跡することにより、色素および色素ロイコ体の関与するいくつかのヒドリド移動反応の反応機構を解明した。

## 論文審査結果の要旨

ヒドリド移動反応は生体内で重要な役割を演じている基本的な反応である。本研究では光還元反応を利用する不安定な色素ロイコ体生成とストップフロー法を組み合わせることにより、 $\text{Fe}^{3+}$ による酸化反応を伴う色素ロイコ体からのヒドリド移動反応による色素生成反応の速度測定に成功し、この反応が多段階機構で進行することを明らかにした。さらにチオニンとロイコメチレンブルーあるいは逆にメチレンブルーとロイコチオニンの組み合わせで、正逆両方向の直接ヒドリド移動反応からなる可逆反応であることを示すスペクトル変化を観測し、2次-2次可逆反応の正逆反応の速度定数を一方向からの実験だけで求める方法を提案した。

ある種の色素ロイコ体 (4-(dimethylamino)-phenyl methane誘導体) からDDQへのヒドリド移動反応が負の活性化エネルギーをもつことを観測し、これは電荷移動錯体が真の中間体であることを示す直接的な証拠となることを指摘し、反応機構を確立した。

さらにメチレンブルーとロイコクリスタルバイオレットの間で、等吸収点をもつ大きなスペクトル変化をともなう光誘起ヒドリド移動反応を観測し、化学量論、量子収量、EPRスペクトル、消光と光増感反応を検討することにより、この反応は励起三重項状態を経由する多段階機構で進行することを明らかにした。

以上のように色素の消失あるいは生成の速度を分光学的に追跡することにより、色素および色素ロイコ体が関与するいくつかのヒドリド移動反応に関する興味ある知見を得て、それらの反応機構を解明した。

本論文の内容、論文発表会、参考論文を総合的に審査した結果、本論文は博士学位論文に値するものと認定する。